

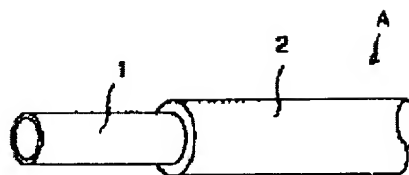
**LAMINATED TUBE**

**Patent number:** JP10286897  
**Publication date:** 1998-10-27  
**Inventor:** ABE TADAIRO; SAITO TAKESHI; NATSUME MITSUHIRO  
**Applicant:** HACHIKOU KK  
**Classification:**  
- **International:** *B29C47/06; B32B1/08; B32B27/30; B32B27/40; F16L58/10; B29C47/06; B32B1/00; B32B27/30; B32B27/40; F16L58/02; (IPC1-7): B32B1/08; B29C47/06; B32B27/30; B32B27/40; F16L58/10; B29K27/12; B29K75/00; B29L9/00; B29L23/00*  
- **European:**  
**Application number:** JP19970114275 19970416  
**Priority number(s):** JP19970114275 19970416

**Report a data error here**

**Abstract of JP10286897**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the flexibility of a tube and, at the same time, prevent its inner layer tube from whitening under the condition that the peel strength between the inner and the outer layer tubes is kept constant by a method wherein the thermal welding is performed between the inner layer tube made of a specified copolymer resin and the outer packaging tube made of a specified resin and formed on the outer peripheral surface of the inner layer tube through coextrusion. **SOLUTION:** In a first extrusion molder, a copolymer resin of polyvinylidene fluoride PVdF and hexafluoropropylene (henceforth expressed as PVdF-HFP copolymer resin) is thermally melted so as to extrusion-mold an inner layer tube 1 made of PVdF-HFP copolymer resin through a common die head. At the same time, in a second extrusion molder, a polyurethane (PU) resin is thermally melted so as to extrusion-mold an outer layer tube 2 made of the PU through the common die head. As a result, the outer layer tube 2 is continuously and thermally meltingly fixed under pressure onto the outer peripheral surface of the inner layer tube 1 so as to obtain a laminated tube through integral bonding.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-286897

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
B 3 2 B 1/08		B 3 2 B 1/08 B
B 2 9 C 47/06		B 2 9 C 47/06
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30 D
27/40		27/40
F 1 6 L 58/10		F 1 6 L 58/10

審査請求 有 請求項の数 3 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

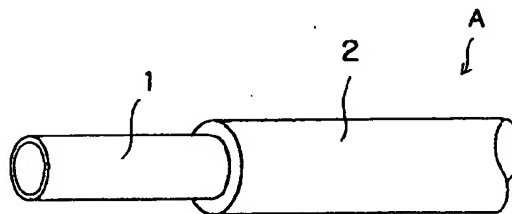
(21) 出願番号	特願平9-114275	(71) 出願人	391004746 株式会社八興
(22) 出願日	平成9年(1997)4月16日		東京都板橋区板橋1丁目6番1号
		(72) 発明者	阿部 忠弘 埼玉県入間郡三芳町藤久保591-2 株式 会社八興埼玉工場内
		(72) 発明者	斉藤 武 埼玉県入間郡三芳町藤久保591-2 株式 会社八興埼玉工場内
		(72) 発明者	夏目 光博 埼玉県入間郡三芳町藤久保591-2 株式 会社八興埼玉工場内
		(74) 代理人	弁理士 北村 和男

(54) 【発明の名称】 積層チューブ

(57) 【要約】

【目的】 管状継手に対し、接続が容易であると共に、内層チューブに白化を生ずることなく接続でき、また、大きく折り曲げることができる積層チューブを提供する。

【構成】 共押出成形により、内層チューブ1をPVdF-HFP共重合樹脂で構成し、その外面の外層チューブ2をポリウレタン樹脂又はポリウレタン系エラストマーで構成した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 共押出成形により、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）の共重合樹脂で内層チューブを形成すると共に、その外周面にポリウレタン樹脂又はポリウレタン系エラストマーで外層チューブを一体に積層形成することを特徴とする積層チューブ。

【請求項2】 該内層チューブの内径は1～100mmの範囲、その肉厚aは0.01～2mmの範囲、該外層チューブの肉厚bは1～20mmの範囲である請求項1記載の積層チューブ。

【請求項3】 請求項2記載の積層チューブの外周面に、筒状の補強用部材を介し又は介することなく、押出成形により軟質合成樹脂から成る第三層チューブを一体に積層し、該第三層の肉厚は、該外層チューブの肉厚の一部を置換せしめた0.5～19.5mmの範囲である積層チューブ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、積層チューブに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、フッ素系樹脂から成る単層チューブは、耐薬品性、非粘着性、ガスバリアー性、非溶出性、食品衛生性等の優れた特性を有するため、飲料用など各種の用途に使用されているが、高価であるため、その使用量を少なくし、これを内層チューブとし、その外周面に、他の各種の合成樹脂から成る外層チューブを下記する手段で一体に積層して成る積層チューブが種々提案されている。一般に、フッ素系樹脂は、他の樹脂との接着性に乏しいため、他の熱可塑性樹脂との積層に当たり、予め、該フッ素系樹脂の表面にコロナ放電処理或いはナトリウムエッチング処理などの表面処理を施した後、その外周面に外層チューブを積層し一体に結着したり、また、別の手段として、その外周面に接着層を施した後、該外層チューブを積層し一体に結着する手段が取られて来た。しかし乍ら、このような表面処理工程や接着層の塗着工程を要することは、製造作業が煩わしく、また、これに伴い設備を必要とし、製造コストの増大をもたらす。また一方、かかる中間工程を省き、共押出成形により、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）から成る内層チューブの外周面に、熱可塑性樹脂から成る外層チューブを積層した積層チューブが提案されている（実開昭61-166730号公報）。しかし乍ら、その明細書の第5頁に列挙されている全ての熱可塑性樹脂は、共押出成形では該内層チューブとの強固な接着が得られず、層間剥離する欠点を免れず、強固な接着には、接着層の介在を要する。また、実開昭62-163680号公報に記載の飲料用チューブも、PVdF内層チューブにEVA系樹脂から成る外層チューブを押出成形して製

造するものであるが、該外層チューブは、手で剥離できるほど、その剥離強度が小さく、実用に適しない。従って、共押出成形で剥離強度が大きく、実用に適した最内層をポリフッ化ビニリデン（PVdF）樹脂とする積層チューブの開発が望まれる。また、この場合、大きい柔軟屈曲性を有することが取扱上有利である。そこで、出願人は、上記従来の課題を解決し、上記の要望を満足した積層チューブを開発し、先に、特開平8-142151号公報により開示した。その積層チューブは同公報に記載の通り、共押出成形により、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）樹脂で最内層チューブを形成すると共に、その外周面にポリウレタン樹脂又はポリウレタン系エラストマーで外層チューブを一体に積層することを特徴とするものであり、これにより、上記の目的を達成した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし乍ら、先に提案した上記の積層チューブは、次のような不利があることが判明した。即ち、

a) 該積層チューブは、硬度が高く、破断引張伸度が小さいため、タケノコ状などの管状継手に接続するとき、差し込みにくく、差し込んだとき内層チューブを構成するPVdFが白化しピンホールが生じる場合がある。

b) 該内層を構成するPVdFは、折り曲げ限界が比較的小さく、折り曲げたとき曲げ部が容易に白化してしまう。

従って、この積層チューブのもつ優れた層間剥離強度を維持し乍ら、上記の不都合を解消した積層チューブの開発が望まれた。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記従来の課題を解決し、上記の要望を満足した積層チューブを提供するもので、共押出成形により、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）の共重合樹脂で最内層チューブを形成すると共に、その外周面にポリウレタン樹脂又はポリウレタン系エラストマーで外層チューブを一体に積層することを特徴とする。このように、本発明によれば、該ポリフッ化ビニリデン（PVdF）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）の共重合樹脂から成る最内層チューブに外層チューブとしてポリウレタン樹脂又はポリウレタン系エラストマーを共押出成形により積層するときは、従来のように、該内層チューブの表面処理、接着剤層塗着などの中間工程を必要とすることなく、層間剥離強度が極めて強い積層チューブが容易且つ安価に得られる。また、該内層を前記のPVdFとHFPの共重合樹脂で構成したので、該内層をPVdFで構成した積層チューブに比し、硬度が小さくなり、柔軟性が増大し、破断引張強度が増大し、曲げ弾性率が小さく適度となる。更に、該内層のフッ素含有量が增大するため、表面疎水性、耐バクテリア性、耐汚染性、耐酸、アルカリ性が増大する。

【0005】更に、本発明は、上記の本発明の積層チューブにおいて、特に、柔軟な屈曲性の良いフレキシブルな積層チューブを提供するもので、該内層チューブの内径は1~100mmの範囲、その肉厚aは0.01~2mmの範囲、該外層チューブの肉厚bは1~20mmの範囲である。

【0006】この場合、上記の2層から成るフレキシブル積層チューブの外周面に、筒状の補強用部材を介し又は介することなく、共押出成形により軟質合成樹脂から成る第三層チューブを一体に積層し、該第三層の肉厚は、該外層チューブの肉厚の一部を置換せしめた0.5~19.5mmの範囲であるときは、耐圧性の増大したフレキシブルな積層チューブが得られる。

【0007】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の態様を説明する。

#### 実施例1

本発明の積層チューブは、公知の所望の共押出成形機を用いて製造する。即ち、その第一押出成形機を用いて、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)とヘキサフルオロプロピレンの共重合樹脂(以下PVdF-HFP共重合樹脂と称す。)を加熱熔融し、220~250℃の範囲の成形温度で、共通ヘッドダイを介して内径、例えば6mm、肉厚0.3mmのPVdF-HFP共重合樹脂から成る内層チューブを押出成形すると同時に、第二押出成形機を用いて、ポリウレタン(PU)樹脂を加熱熔融し、190~210℃の範囲の成形温度で、該共通ヘッドダイを介して、肉厚1.7mmのPUから成る外層チューブを押出成形すれば、該内層チューブの外周面に連続的に熱融圧着し、一体に結着して内径6mm、外径10mmの本発明の積層チューブを得る。以下これを実施品1と称する。PVdF-HFP共重合樹脂、PU樹脂はいずれも公知の市販のものが使用できる。

【0008】実施例2、3

上記のポリウレタン(PU)に代えて、ポリウレタン系エラストマーを使用できる。例えば、ポリウレタン・塩化ビニル(PU・PVC)共重合樹脂、ポリウレタン(PU)と軟質塩化ビニル(PVC)とのブレンド品などである。上記の同じ共押出成形機を用いて、PU・PVC共重合樹脂を使用する場合は、成形温度170~190℃で押出成形し、PUとPVCとのブレンド品は、170~200℃で押出成形して夫々の本発明の積層チューブを製造した。以下これらを夫々実施品2、実施品3と称する。前記のPU・PVC共重合樹脂及びPU・軟質塩化ビニルのブレンド品は、いずれも市販のものを使用した。

【0009】図1は、上記実施品1、2、3の構成を有する本発明の実施の一例の2層式の積層チューブAの一部を裁除した斜面図を示し、1は、PVdF-HFP共重合樹脂から成る内層チューブ、2は、その内層チュー

ブ1の外周面に熱融着して一体に積層されたポリウレタン(PU)又はポリウレタン系エラストマー(PUE)から成る外層を示す。その剥離強度は以下に明らかにするように、極めて大きく、従来のPVdF樹脂から成る内層チューブの外周面にポリウレタン又はポリウレタン系エラストマー以外の合成樹脂を押出成形で積層した2層式の積層チューブが容易に層間剥離する欠点を解消できる。

【0010】比較例1、2、3

比較のため、上記の共押出成形機を用い、内層チューブ成形用材として、上記のPVdF樹脂を用い、外層チューブ成形用材として、PVC、EVA、低密度ポリエチレンLD-PEを夫々使い、夫々の好ましい成形温度で、即ち、PVCは、150~170℃、EVAは140~160℃、LD-PEは150~170℃で夫々押出成形して夫々の2層式の積層チューブを製造した。以下その夫々を比較品1、比較品2、比較品3と称する。尚、上記のPVC樹脂及びEVA樹脂は、市販のものを使用した。また、比較のため、上記と同じ材料であるPVdF樹脂を用いて、上記と同じ内径と肉厚を有するチューブを押出成形後、これにコロナ放電により表面処理を施した後、その外周面に、前記と同じ材料のポリウレタン(PU)樹脂を押出成形により熔融して一体とした積層チューブを製造した。以下これを比較品4と称する。

【0011】対照例1、2、3

更に、対照例として、前記実施例1、2、3において内層材として使用したPVdF-HFP共重合樹脂に代えて、PVdF樹脂を使用した以外は、実施例1、2、3と同様に実施し、夫々の2層式の積層チューブを製造した。以下その夫々を対照品1、対照品2、対照品3と称する。

【0012】このように製造した上記の実施品1、2、3、比較品1、2、3、4及び対照品1、2、3について、JIS K 6301に従って剥離試験を行った。その結果は、下記表1に示す通りであった。

【0013】

【表1】

	剥離強度 (kgf / 25mm)
実施品 1	12.1
" 2	5.5
" 3	5.1
比較品 1	0.1以下
" 2	0.1以下
" 3	0.1以下
" 4	2.5
対照品 1	11.1
" 2	5.2
" 3	4.7

【0014】上記表1から明らかなように、PVdF-HFP共重合樹脂から成る内層チューブの外周面に、ポリウレタン又はポリウレタンエラストマーから成る外層チューブを共押出成形するときは、実施品1、2、3が示すように、先の出願で開示した内層材としてPVdF樹脂を使用した対照品1、2、3と同等又はそれ以上の剥離強度を有する剥離強度の極めて大きい積層チューブが得られる。これに対し、共押出成形により、その外層チューブをPVC、EVA、LD-PEから成る樹脂で成形するときは、比較品1、2、3が示すように、剥離強度が殆どない。この剥離強度では、手で容易に剥がれ、全く実用に供し得ないことを確認した。また、PVdFから成る内層チューブに表面処理を行った後、その外周面にポリウレタンを押出成形し積層するときは、比較品4が示すように、その剥離強度は、2.5kgf/25mmであり、やゝその強度は増大しているが、この複数本を、継手を介して接合して行くに当たり、該継手のニップルを該チューブに差し込むとき、該内層チューブが該外層チューブから剥がれてしまい、実用に適しなかった。多くの試験の結果、継手で接合する際に剥離しないためには、少くとも3.0kgf/25mmの剥離強度が必要であることが分かった。このように、PVdF-HFP共重合樹脂から成る単層チューブの内厚を薄くし、その分上記のポリウレタン系樹脂外層チューブを共押出成形により積層するときは、安価で而も耐剥離強度の極めて大きい本発明の積層チューブが得られる。

【0015】本発明の積層チューブは、特に、その内層チューブをPVdF-HFP共重合樹脂で構成したので、上記のように層間剥離強度が著しく大きくなるばかりでなく、内層チューブをPVdFで構成した対照品に比し、積層チューブの限界曲げ半径を著しく小さくでき、対照品1、2、3を折り曲げ限界を越えて折り曲げた場合、その折り曲げ部が白化してしまうが、実施品1、2、3では、更に大きく折り曲げても折り曲げ部に白化を生ぜず、実用上有利に使用できることが判った。

例えば、内層チューブの厚さが0.1mm、外層チューブの厚さが1.4mmから成る同じ長さの実施品1、2、3と対照品1、2、3のチューブ限界曲げ半径は、PVdFを内層チューブとする対照品1、2、3では120mmであったが、PVdF-HFPを内層チューブとする実施品1、2、3のそれは、60mmと対照品に比し極めて良く曲げられることを比較試験により確認した。

【0016】更に、本発明の積層チューブは、その内層チューブをPVdF-HFP共重合樹脂で構成したので、内層チューブをPVdF樹脂で構成した積層チューブで生ずる白化がなくなることが比較試験により確認された。即ち、JIS K 6330に規定のホースの内径測定で使用するテーパゲージに、上記の実施品1、2、3と対照品1、2、3を夫々差し込み、夫々の内層チューブが白化したときのテーパゲージの径を測定した。その試験結果を表2に示す。

【0017】

【表2】

	テーパゲージの径 (mm)
実施品 1	12.0
" 2	12.0
" 3	12.0
対照品 1	6.3
" 2	6.3
" 3	6.3

【0018】上記の表2から明らかなように、内層チューブがPVdF樹脂から成る対照品1、2、3では、テーパゲージに差し込み、その径6.3mmのところで該内層チューブが白化した。内層チューブがPVdF-HFP共重合樹脂から成る実施品1、2、3では、テーパゲージの径12.0mmのところで該内層チューブが白化し、その内層チューブの差し込み時の耐白化性が著しく増大することが確認された。このことは、実際の使用において、内径6.0mmの積層チューブを差し込む対象に適した7.0mmの径のタケノコ状などの管状継手に差し込むとき、前記の対照品1、2、3では、その差し込みによりその内層チューブに白化を生ずる不都合を生ずるに対し、実施品1、2、3では、その差し込みが容易となり、その内層チューブに白化を生ずるおそれは全くなき、従って、ピンホールを全く生ぜず、極めて安全な信頼性の高い接続ができることを意味する。

【0019】本発明の積層チューブは、内層チューブはPVdF-HFP共重合樹脂から成るから、耐薬品性、非溶出性、ガスバリアー性などの各種の優れた諸特性を有すると共に、特に、内層チューブがPVdF樹脂から成るものに比し、該内層チューブの表面疎水性、耐バク

テリア性、耐汚染性、耐酸・耐アルカリ性等が向上する。また、その外層チューブは、ポリウレタン系樹脂から成るから、強靱性、耐水性、耐老化性、耐薬品性、耐磨耗性、電気絶縁性などに優れた諸特性を有し、その極めて大きい耐剥離性と共に使用寿命の増大した而も製造容易で且つ安価な製品をもたらす。また、必要に応じ、両者の透明な積層チューブに製造できるので、内部を流れる流体の状態を観察できる用途に使用でき、有利である。勿論、必要に応じ、顔料を混入して、着色の積層チューブとすることもできる。本発明の積層チューブは、

従来用いられている各種の用途に用いられる。飲料水、各種の飲料、純水、超純水、アルコールその他の薬液などの移送、圧縮空気、排気ガス、燃料用ガス、アルゴンなどの不活性ガスなど各種ガスの移送など、従来から知られている家庭用、化学試験用、産業用の各種チューブ（ホース）として用いられる。

【0020】本発明の積層チューブとしては、硬質のもので差支えないが、渦巻状に巻いた状態で運搬したり、所望に曲げて配管作業に便利な柔軟性を有するフレキシブル積層チューブを提供することが便利であり、好ましい。この点に鑑み、該PVdF-HFP共重合樹脂から成る内層チューブの内径、肉厚、上記のポリウレタン系樹脂から成る外層チューブの肉厚を種々変えて、種々の積層チューブを作製し曲げ試験を行った結果、積層チューブの各種用途に用いるに適する内径は、即ち該内層チューブの内径は1~100mmの範囲、該内層チューブの肉厚は0.01~2mmの範囲、該外層チューブの肉厚は1~20mmの範囲であれば、その共押出成形の積層チューブは、渦巻状に巻いて搬送したり、所用に折り曲げて配管作業ができる柔軟なフレキシブルチューブとして確実に得られることを知見した。この場合、該内層の内径が1mmの場合は、その肉厚は0.01mmと肉薄とし、その内径が100mmの場合は、その肉厚は2mmと厚くし、一般に、内径が増大する場合は、その肉厚を、これに応じて増大させるように製造することが好ましく一般である。

【0021】図2は、本発明の他の実施例を示す三層から成る積層チューブの一部を裁除した斜面図である。該積層チューブは、先ず、上記実施例1と同様に、共押出成形機により内径9mm、肉厚0.3mmのPVdF-HFP共重合樹脂から成る内層チューブ1とその外周面に肉厚1.7mmのポリウレタン樹脂から成る外層チューブ2とを共押出成形した後、その外周面に補強部材3を施す。即ち、ポリエステル繊維糸、ナイロン繊維糸などの合成繊維糸、ステンレス線などの金属線など、図示の例では1000デニールのポリエステル繊維を巻回、編組して筒状に網んだ補強部材3を施し、次で、押出成形機を通して、その上から該外層チューブと同材質のポリウレタン、ポリウレタンエラストマーなどのポリウレタン系樹脂、或いは異質の軟質塩化ビニール樹脂、その

他の軟質合成樹脂を材料とした肉厚1.0mmの最外層チューブ4を被覆形成して三層から成る外径15mmの本発明の耐圧性のフレキシブル積層チューブAを製造した。尚、該ポリウレタン系樹脂から成る外層チューブ2の表面を僅かに加熱して粘着性をもたせた状態で、所望の樹脂から成る第三層を押出成形すれば、両層の耐剥離性の増大した三層式フレキシブル積層チューブAが得られる。この場合、最外層チューブの成形材料として、ポリウレタン系樹脂又はポリウレタン系エラストマーを用いれば、該第三層チューブ2の外周面に極めて強固に結着し最適である。尚、前記の補強部材3は必ずしも必要がない。また、該外層チューブ2と最外層チューブ4とは、相互の結着性が弱い場合は、接着剤層を介して結着しても良い。

【0022】この三層式フレキシブルな積層チューブAを得るには、その最外層の肉厚は、該外層2の一部を該第三層の肉厚で置換せしめた0.5~19.5mmの範囲で構成することにより得られる。

【0023】尚、該第三層チューブを形成する軟質合成樹脂としては、上記の他、該第三層チューブの軟質合成樹脂材料としては、前記したポリウレタン、ポリウレタン系エラストマーの他、EVA、EEA、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、PVC、塩ビ系エラストマー、ポリエステル系エラストマーなどを挙げることができ、これらから適宜選択使用する。

【0024】

【発明の効果】このように本発明によるときは、共押出成形により内層チューブをPVdF-HFP共重合樹脂で構成し、その外周面にポリウレタン系樹脂を外層チューブとして熱溶着したので、その内外層チューブ間の剥離強度の極めて強い安定堅牢な積層チューブが得られるばかりでなく、先に提案した内層チューブをPVdFで構成した積層チューブの不都合を解消し、一層柔軟で大きく折り曲げることができ、而も、管状継手部材への接続を容易にし且つ内層チューブに白化することなく、使用寿命の増大した積層チューブが提供できる。また、該PVdFから成る内層チューブと該ポリウレタン樹脂又はポリウレタン系エラストマーから成る外層チューブとから成る積層チューブを、該内層チューブの内径1~100mm、その肉厚を0.01~2mmで且つ該外層チューブの肉厚を1~20mmとするときは、柔軟な屈曲性に優れたフレキシブルな各種用途に適用できる積層チューブが得られる。また、上記の2層式の積層チューブの外周面に、軟質熱可塑性合成樹脂から成る第三層チューブを積層するに当たり、その肉厚を上記該外層チューブの肉厚の範囲内でその一部を置換し、0.5~19.5mmの範囲とするときは、耐圧性の向上した而も柔軟屈曲性を保持したフレキシブルな積層チューブが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の積層チューブの一部を裁除した斜面図である。

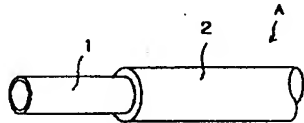
【図2】本発明の他の実施例の積層チューブの一部を裁除した斜面図である。

【符号の説明】

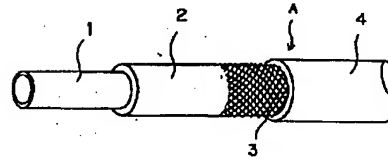
\*

- \* 1 PVdF-HFP共重合樹脂から成る内層チューブ
- 2 ポリウレタン樹脂又はポリウレタン系エラストマーから成る外層チューブ
- 3 補強部材
- 4 第三層軟質熱可塑性合成樹脂チューブ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

// B 2 9 K 27:12

75:00

B 2 9 L 9:00

23:00